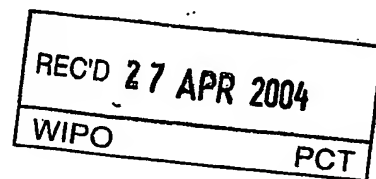


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 13 169.8

Anmeldetag: 25. März 2003

Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur anodischen Alkoxylierung
von organischen Substraten

IPC: C 25 B 3/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hintermeier

Verfahren zur anodischen Alkoxylierung von organischen Substraten

Beschreibung:

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur anodischen Alkoxylierung von organischen Substraten, insbesondere cyclischen Ethern, wie insbesondere Furan und Furanderivaten, welche auch ganz oder teilweise hydriert sein können, N-substituierte Amiden, Carbonylverbindungen, Alkyларomaten und -heteroaromaten. Die anodische Alkoxylierung, insbesondere handelt es sich um eine Methoxylierung, wird in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Abwesenheit eines Feststoffelektrolyts durchgeführt.

Alkoxylierungsreaktionen von gesättigten und ungesättigten cyclischen Ethern sowie von N-Alkyларamiden und Alkyларomaten und Alkyлheteroaromaten erhalten technische Bedeutung, da die resultierenden Produkte oder deren Hydrolyseprodukte wertvolle Rohstoffe für Pharmazeutika und Pestizide sind. Bekannt sind verschiedene Verfahren zur anodischen Alkoxylierung organischer Verbindungen.

Das US-Patent 2,714,576 lehrt beispielsweise die elektrolytische Herstellung von 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydrofuranen, indem Furan oder ein substituiertes Furan in einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines löslichen Elektrolyts elektrolysiert wird. Bei dem verwendeten Elektrolyt handelt es sich um Ammoniumbromid, dessen Wirkung darin besteht, dass dieses als Mediator wirkt. Das zu alkoxylierende Substrat wird, also nicht direkt sondern indirekt, nämlich über den Zwischenschritt einer Bromierung, alkoxyliert. Anstelle von Ammoniumbromid können auch andere

Halogenverbindungen als Leitsalz und Mediator verwendet werden. Ein wesentlicher Nachteil der anodischen Alkoxylierung in Gegenwart eines Mediators, wie insbesondere einer Halogenverbindung, besteht darin, dass
5 der Mediator selbst zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten führen kann und demgemäß die Aufarbeitung und Reinigung des alkoxylierten Substrats erschwert. Insbesondere bei der Verwendung von Halogenverbindungen als Mediator werden unerwünschte halogenierte Nebenprodukte
10 gebildet.

Wie aus dem GB-Patent 731,116 hervorgeht, lassen sich Furanderivate auch in Gegenwart von Leitsalzen, welche nicht als Mediator wirken, wie konzentrierte Schwefelsäure,
15 Borfluorid-etherat, Natriumformiat und Natriumnitrat, anodisch alkoxylieren. Ein wesentlicher Nachteil der mediatorfreien anodischen Alkoxylierung besteht darin, dass nur sehr niedrige Stromausbeuten und Produktausbeuten - die Werte liegen meist deutlich unter 50 % - erhältlich sind.

20

Die anodische Methoxylierung von Furanen in einer methanolischen Natriumacetatlösung oder methanolischen Natriummethylatlösung haben A.J. Baggaley und R. Brettle in J.Chem. Soc. (C), 1968, 969 - 974 beschrieben. Unter den
25 gewählten Elektrolysebedingungen konnte das Zielprodukt 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran nur in sehr niedriger Ausbeute gewonnen werden.

Während die zuvor gewürdigten Verfahren stets in einer
30 ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt werden, ist es auch möglich, elektrochemische Alkoxylierungen in einer durch eine Ionenaustauschermembran geteilten

Elektrolysezelle durchzuführen - beispielhaft wird auf das US-Patent 5,074,974 verwiesen.

Bei der hier beschriebenen Ausführungsform werden ein
5 Katholyt und ein Anolyt durch die geteilte Elektrolysezelle
geführt, wobei als Anolyt der Katholyt einer vorherigen
Reduktion eingesetzt wird. Zwar lassen sich durch dieses
Verfahren reinere Alkoxylierungsprodukte erzeugen,
allerdings ist der technische Aufwand wesentlich größer als
10 bei der Alkoxylierung in einer ungeteilten
Elektrolysezelle.

Im Bestreben, die Alkoxylierung von organischen Substraten,
wie Furanen und N-Alkylamiden, weiter zu verbessern, wurden
15 Verfahren entwickelt, welche ohne leitfähigkeitserhöhende
Zusätze auskommen, in welchen aber an deren Stelle ein
Feststoffelektrolyt (Solid Polymer Electrolyte = SPE) zur
Anwendung gelangt. Beispielhaft wird auf den Artikel von R.
Fabiunke und J. Jörisen in Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr.
20 5, 400 - 403 verwiesen. Bei der Methoxylierung von Furan
unter Verwendung einer Nafion®-Membran (polyfluoriertes
sulfoniertes Harz) lassen sich hohe Produktausbeuten an
Dimethoxydihydrofuran erreichen, solange der Wassergehalt
niedrig ist. Nachteilig ist hierbei allerdings, dass eine
25 hohe Zellspannung erforderlich ist. Durch
Temperaturerhöhung lässt sich zwar die Zellspannung
absenken und damit die Stromausbeute erhöhen, eine solche
Maßnahme ist im Hinblick auf die sehr begrenzte chemische
Stabilität der Methoxyverbindung jedoch nachteilig. Die
30 Zellspannung lässt sich zwar durch Reduzierung der
Membrandicke reduzieren, jedoch nimmt hier die mechanische
Empfindlichkeit der Membran stark zu. Obgleich das SPE-
Verfahren für die anodische Alkoxylierung wegen der
Abwesenheit eines Leitelektrolyts interessant erscheint,

konnte sich dieses Verfahren bisher nicht als wirtschaftliche Alternative zu den Verfahren entwickeln, welche in einer ungeteilten Elektroysezelle in Gegenwart eines Mediators, insbesondere eines Halogenids, arbeiten.

- 5 Die geringe Stromausbeute des SPE-Verfahrens lässt sich zumindest teilweise auch auf die Zerstörung der Nafion®-Membran durch Nebenprodukte der Reaktion zurückführen. Durch Zugabe eines Mediators, wie Brom oder Bromid, lassen sich die Stromausbeute erhöhen und die Spannung
10 erniedrigen, jedoch müssen hier wiederum die unerwünschten halogenierten Nebenprodukte in Kauf aufgenommen werden.

- Im Verfahren gemäß DE 195 33 773 A1 wird zur elektrolytischen Oxidation, darunter auch eine anodische
15 Alkoxylierung eine Plattenstapelzelle mit seriell geschalteten Stapelelektroden verwendet, wobei mindestens eine Stapelelektrode aus einer Graphitfilzplatte, einer Kohlefilzplatte oder einem Gewebe aus Kohlenstoff bedeckter Eduktkontaktfläche besteht. Die Elektroden und der
20 Elektrolyt sind so gestaltet, dass im Idealfall keine Elektrolytionen durch die Stapelelektrode wandern. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der die kohlenstoffhaltigen Stapelelektrode berührenden Elektrolytphase um einen Festkörperelektrolyt. Der
25 technische Aufwand der Plattenstapelzelle ist erheblich, da die Zelle einen spezifischen Aufbau und eine geeignete Peripherie erfordert.

- Im Verfahren gemäß DE 100 45 664 A1 werden Mediatoren, wie
30 sie bei der elektrischen Oxidation und Reduktion unterschiedlichster Substrate Anwendung finden, elektrochemisch regeneriert. Hierbei wird die als Mediator eingesetzte Verbindung mit einer Diamantschichtelektrode in Kontakt gebracht, wobei es zum Austausch eines

Redoxäquivalents kommt. Die elektrochemische Regenerierung ist eine Oxidation oder Reduktion der als Mediator verwendeten Verbindung, abhängig davon, ob die organische Verbindung mittels des Mediators reduziert oder oxidiert werden soll. Unter den Mediatoren werden hierbei solche aus der Reihe der in mehreren Oxidationsstufen verfügbaren Metallsalze und Halogenverbindungen, aber auch organische Mediatoren genannt. Das Verfahren dieses Dokuments eignet sich unter anderem zur Alkoxylierung von Carbonylverbindungen, N-Alkylamiden, Alkylaromaten und Heterocyclen, wie Furan und Tetrahydrofuran sowie N-Methylpyrrolidon-2. Die zu verwendende Diamantschichtelektrode weist einen Kern aus beispielweise Titan, Silicium oder Graphit auf und darauf aufgebracht ist eine dotierte leitfähige Diamantschicht.

Obgleich das im zuvor gewürdigten Dokument beschriebene Verfahren sowohl in einer geteilten als auch ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt werden kann, haftet ihm der Nachteil des Einsatzes eines Mediators an.

Zur Erzielung der notwendigen Leitfähigkeit sind Diamantschichtelektroden mit einem drei- bis fünfwertigen Element, wie insbesondere Bor oder Phosphor, dotiert. Zur Herstellung der Diamantschichtelektroden wird beispielhaft auf die DE 199 11 746 A1 verwiesen.

J. Injesta et al. untersuchten die elektrochemische Oxidation von 3-Methylpyridin an einer Bor-dotierten Diamantschichtelektrode im sauren Medium. Unter Elektrolysebedingungen unter Zersetzung von Wasser kam es zur Ausbildung eines polymeren Films auf der Elektrodenoberfläche, bei einem Potential oberhalb der

Zersetzung von Wasser zu indirekten Oxidationsreaktionen durch das Hydroxylradikal. Eine Alkoxylierung wird in diesem Dokument nicht beschrieben.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur anodischen Alkoxylierung, insbesondere Methoxylierung, von organischen Substraten, insbesondere von cyclischen Ethern und N-substituierten Amiden aufzuzeigen, das in einfacher Weise durchführbar ist und
10 auch zur technischen Herstellung der alkoxylierten Produkte herangezogen werden kann. Das aufzuzeigende Verfahren sollte weder die aus dem SPE-Verfahren bekannten Nachteile aufweisen, noch zu einem Alkoxylierungsprodukt mit halogenierten Nebenprodukten führen.

15

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die Alkoxylierung einer ganzen Reihe organischer Substrate dadurch bewirken lässt, dass die anodische Alkoxylierung an einer Diamantschichtanode oder einer Goldanode in
20 Abwesenheit eines Mediators durchgeführt werden kann. Es war nicht vorhersehbar, dass die erfindungsgemäße Alkoxylierung mit hoher Strom- und Produktausbeute realisiert werden kann. Diese einfache Problemlösung war im Hinblick auf die Lehre der DE 100 45 664 A1 überraschend,
25 da in dem dort beschriebenen Verfahren stets ein Mediator eingesetzt werden musste.

Es ist ein besonderer Vorteil der Erfindung, dass zur Durchführung der anodischen Oxidation keine speziell
30 ausgebildete Elektrolysezelle nötig ist, woraus ein einfacher Aufbau resultiert. Verwendbar sind auch stapelförmig aufgebaute Zellenpakete.

Gefunden wurde demgemäß ein Verfahren zur anodischen Alkoxylierung einer organischen Verbindung, wobei ein die organische Verbindung und einen primären Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthaltendes Gemisch in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart eines im Gemisch löslichen Leitsalzes aber in Abwesenheit eines Feststoffelektrolyts bei einer wirksamen Zellspannung an einer oxidationsstabilen Anode alkoxyliert wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die anodische Alkoxylierung in Abwesenheit eines Mediators unter Verwendung einer Diamantschichtanode oder einer Goldanode durchführt.

Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, darunter auf die vorzugsweise zu alkoxylierenden Substrate sowie die vorzugsweise zu verwendenden Leitsalze, welche bereits in geringer Konzentration zu einer ausreichenden Leitfähigkeit führen und unter den Elektroysebedingungen nicht oxidierbar sind, so dass sie nicht als Mediator wirken.

Der erfindungsgemäßen anodischen Alkylierung sind insbesondere organische Verbindungen aus der Reihe der cyclischen Ether, N-substituierte Amide, Carbonylverbindungen, Alkylaromaten und Alkylheteromaten zugänglich.

Bei einer ersten Klasse von gut zu alkoxylierenden Substraten handelt es sich um cyclische Ether, welche gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein können. Das Sauerstoff enthaltende Ringsystem weist

zweckmäßigerweise 5 bis 7 Ringglieder auf, bevorzugt 5 oder 6 Ringglieder mit einem O-Atom, jedoch können an diesem Ringsystem weitere gesättigte oder ungesättigte Ringsysteme, insbesondere Benzolkerne annelliert sein.

- 5 Beispiele für Stoffe aus den genannten Klassen sind Furan, sowie ein- bis vierfach substituierte Furane, sowie die daraus hergeleiteten Dihydro- und Tetrahydroverbindungen, wie z.B. Tetrahydrofuran. Weitere cyclische Ether sind 1,2- und 1,4-Pyrane und deren Di- und Tetrahydroderivate;
- 10 schließlich sind auch 1,4-Pyrone und deren Di- und Tetrahydroderivate der anodischen Alkoxylierung zugänglich. Alkoxylierbar sind auch 1,2-Pyrone, bei welchen es sich aber um Lactame handelt. Bei den Substituenten handelt es sich insbesondere um Alkylgruppen, die ihrerseits eine
- 15 funktionelle Gruppe wie Hydroxyl, Acetoxy, Alkoxycarbonyl, Amidocarbonyl, Carboxyalkyl, Nitril und Amino aufweisen können. Zweckmäßigerweise ist eine derartige funktionelle Gruppe über einem Methylen- oder Ethylenbrücke an den heterocyclischen Ring gebunden. Weitere Substituenten sind
- 20 Alkoxy, Halogen, Carboxyl, Acyl sowie die Aldehydgruppe. Sofern nicht-aromatische cyclische Ether alkoxyliert werden, müssen diese mindestens ein abstrahierbares H-Atom an einem dem Ethersauerstoff benachbarten C-Atom aufweisen.

- 25 Unter Einsatz von Furan oder einem substituierten Furan werden durch die erfindungsgemäße anodische Alkoxylierung die entsprechenden 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxyfurane mit im allgemeinen hoher Materialausbeute und sehr hoher Stromausbeute gebildet. Ausgehend von den hydrierten
- 30 Furanen oder anderen cyclischen Ethern, wie Pyranen, Pyronen, Dioxan und Morpholin, werden die entsprechenden Mono- oder/und Dialkoxyderivate gebildet, wobei die Alkoxygruppen an den dem Ethersauerstoff benachbarten Kohlenstoffatom(en) stehen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich lineare und cyclische N-substituierte Amide alkoxylieren. Das Amidstickstoffatom weist ein oder zwei Alkylsubstituenten auf, die auch mit dem N-Atom einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls heteroaromatischen Ring bilden können. Hierbei weist mindestens ein am Stickstoff gebundenes C-Atom mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom auf, oder das Stickstoffatom ist Ringglied eines heteroaromatischen Rings.

Beispiele für derartige Amide sind Lactame mit 5 bis 7 Ringgliedern wobei der Amidstickstoff zusätzlich alkyliert sein kann.

Bei den Lactamen handelt es sich beispielhaft um N-Alkylpyrrolidon, wobei der heterocyclische Ring zusätzlich ein oder mehrere Substituenten enthalten kann. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der am Stickstoff gebundenen Alkylgruppe um Methyl. Weitere Beispiele sind N-Alkylvalerolactam und N-Alkylcaprolactam.

Bei einer weiteren Stoffklasse handelt es sich um N-acylierte gesättigte und ungesättigte N-Heterocyclen, welche an mindestens einem der dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom aufweisen oder heteroaromatisch sind. Beispiele zu den zuvor genannten Klassen sind: N-acylierte, am Ring gegebenenfalls ein oder mehrfach substituierte Pyrrole, Pyrroline und Pyrrolidine. Bei der Acylgruppe handelt es sich beispielweise um Formyl, Acetyl, Propionyl, Benzoyl. Bei den Substituenten, welche an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen des N-heterocyclischen Rings gebunden sind, handelt es sich um solche Substituenten, wie

sie zuvor in Verbindung mit den cyclischen Ethern aufgelistet wurden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Substituenten um eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl oder Ethyl, Hydroxymethyl, Acetoxymethyl und Carboxymethyl.

Schließlich lassen sich auch offenkettige N-Alkyl oder N,N-Dialkylfettsäureamide, insbesondere Amide von Fettsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen alkoxylieren. Einsetzbar sind ferner solche Substrate, welche in einem Molekül zwei N-Alkylamid-Strukturelemente aufweisen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Ketone mit einer am Carbonyl-Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppe oder Methylengruppe alkoxyliert, insbesondere methoxyliert oder ethoxyliert. Beispiele sind aliphatische Ketone mit 3 bis 12 C-Atomen, aromatisch-aliphatische Ketone, wie Acetophenon, sowie Methylbenzylketon. Üblicherweise werden die resultierenden Alkoxyketone unmittelbar in das entsprechende Ketal überführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden alkylierte aromatische und heteroaromatische Verbindungen alkoxyliert, wobei das Kohlenstoffatom einer am Aromaten oder Heteroaromaten gebundenen Alkylgruppe mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom aufweisen muss. Die Substrate können zusätzlich andere Substituenten als Alkyl aufweisen. Zweckmäßigerweise enthält der Aromat oder Heteroaromat eine oder mehrere Alkylgruppen aus der Reihe Methyl, Ethyl und n-Propyl. Durch die erfindungsgemäße Alkoxylierung entstehen die entsprechenden Alkoxyalkylaromaten bzw. -heteroaromaten.

Zur Alkoxylierung wird in der Praxis das zu alkoxylierende Substrat in dem zur Alkoxylierung verwendeten Alkohol als Lösungsmittel gelöst. Nach Zugabe einer wirksamen Menge
5 eines Leitsalzes wird diese Lösung durch die ungeteilte Elektrolysezelle geleitet. Eine vorteilhafte Aufarbeitung des nach ausreichender Alkoxylierung erhaltenen Reaktionsgemischs erfolgt destillativ und/oder extraktiv. Der das Leitsalz enthaltende Sumpf wird in den Prozess
10 zurückgeführt. Die anodische Alkoxylierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei dem Leitsalz handelt es sich um solche Stoffe, deren Ionen im gewählten Potentialfenster weder oxidiert noch
15 reduziert werden, so dass das Leitsalz nicht als Mediator wirkt und demgemäß auch keine oder keine nennenswerten Nebenreaktionen eingeht. Besonders bevorzugte Leitsalze sind Tetraalkylammoniumsalze. Bei den Alkylgruppen des Tetraalkylammoniumions handelt es sich insbesondere um
20 Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt 3 oder 4 C-Atomen. Zwei Alkylgruppen können gemeinsam mit dem Ammoniumstickstoff ein Ringsystem bilden, insbesondere einen Fünf- oder Sechsring. Einsetzbar sind auch solche Tetraalkylammoniumsalze, in welchen drei Alkylgruppen ein
25 bicyclisches Ringsystem bilden.

Bei den Anionen der erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendenden Leitsalze handelt es sich vorzugsweise um solche aus der Reihe ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , R-SO_3^- und R-SO_4^- ; R steht hierfür für Alkyl, das auch halogeniert sein
30 kann, insbesondere CF_3- , CCl_3- oder CF_3CH_2- , R kann auch für Aryl, das seinerseits substituiert sein kann, stehen. Grundsätzlich lassen sich auch andere Leitsalze einsetzen,

beispielsweise Sulfate, Nitrate, Phosphate, Phosphonate, Carboxylate und Alkoholate, jedoch sind hierbei die Ausbeuten meist geringer als unter Einsatz der vorgenannten bevorzugten Leitsalze. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Leitsalz Tetra-n-butylammonium-tetrafluorborat verwendet.

Da die Leitsalze unter den Elektrolysebedingungen im wesentlichen vollständig inert sind, kommt es zu keinen Nebenreaktionen und zudem lassen sich diese Leitsalze problemlos abtrennen. Die Einsatzmenge der Leitsalze wird der Fachmann derart durch Vorversuche ermitteln, dass eine ausreichende Leitfähigkeit der zur elektrolysierenden Lösung erzielt wird. Üblicherweise liegt die Einsatzmenge des Leitsalzes im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu elektrolysierende Lösung.

Die anodische Oxidation wird im allgemeinen bei einer Spannung im Bereich von 1 bis 70 Volt, insbesondere 5 bis 25 Volt durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird eine Stromdichte im Bereich von 1 bis 25 A/dm² eingestellt, jedoch können die Grenzwerte auch unter- bzw. überschritten werden.

25

Bei der Anode handelt es sich um eine solche mit einer Diamantschicht. Trägermaterial für die Diamantschicht ist vorzugsweise ein Material aus der Reihe Graphit, Graphit/Gold, Silicium oder ein passivierendes Metall, wie Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Wolfram und Molybdän oder einem Carbid oder Nitrid der Elemente Ti, Si, Nb, Ta, Zr und Mo.

Als Werkstoff für die Kathode wird ein solcher verwendet, der im Reaktionsmedium stabil ist. Besonders geeignet ist ein Material aus der Reihe Graphit, Platin Nickel, Edelstahl und Diamantschicht, wenn das Reaktionsmedium im wesentlichen wasserfrei ist. Sofern wässrige Medien elektrolysiert werden, wird bevorzugt ein Kathodenmaterial mit hoher Wasserstoff oder Sauerstoffüberspannung, bevorzugt also eine Diamantschichtelektrode eingesetzt.

10

Wie sich aus den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ergibt, werden durch die Verwendung einer Diamantschichtelektrode, insbesondere einer Bor-dotierten Diamantschichtelektrode, bei der anodischen Alkoxylierung in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Abwesenheit eines Mediators wesentlich höhere Stromausbeuten erzielt als unter Verwendung der bisher üblichen Elektroden.

15

Im Beispielteil werden einige Stoff- und Stromausbeuten der mediatorfreien Methoxylierung von Furan angegeben, wie sie sich aus dem Stand der Technik entnehmen oder errechnen lassen. Im Gegensatz zu den sehr niedrigen Ausbeuten im Stand der Technik lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren bei einer Elektrolyttemperatur im Bereich von 15 bis 20 °C bei der Methoxylierung von Furan bei einem Ladungsumsatz um 75 % nahezu quantitative Stromausbeuten erzielen.

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle derzeit bekannten Diamantschichtelektroden verwenden. Diamantschichtelektroden, welche durch eine geeignete

30

Dotierung leitfähig werden, weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine wesentlich geringere Anfälligkeit für Elektrodenfouling auf. Im Gegensatz zu anderen Elektroden kommt es nach derzeitiger Erkenntnis an den zu verwendenden Diamantschichtelektroden zu keinen Adsorptionsphänomenen, wodurch die Selektivität gemindert werden könnte. Ähnlich gute Ergebnisse werden mit einer Goldanode erzielt. Durch die Abwesenheit eines Mediators vereinfacht sich, wie bereits ausgeführt, die Aufarbeitung des Elektrolyse-Produkts. Gleichzeitig wird eine höhere Reinheit des Alkoxylierungsprodukts erzielt, weil durch Mediatoren gebildete Nebenprodukte, darunter Reaktionsprodukte zwischen dem Substrat oder dem Alkoxylierungsprodukt und dem Mediator, entfallen.

15

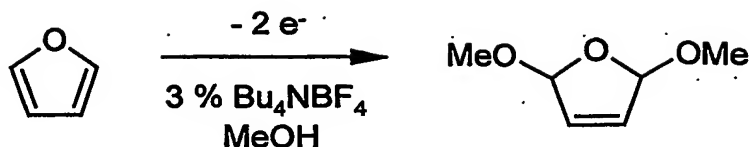
Der Aufbau einer zu verwendenden Elektrolysevorrichtung ist an sich bekannt. Als Kathode können bekannte Materialien aber auch eine Diamantschichtelektrode verwendet werden.

20 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter verdeutlicht.

Beispiele:

25 *Beispiel B1:*

Direkte Methoxylierung von Furan an einer bordotierten Diamantschichtanode



Eingesetzt wurde eine methanolische Furanlösung
(Furankonzentration 8 Gew.-%; Molverhältnis Methanol:Furan
gleich 24:1). Die Volumengeschwindigkeit durch die
5 Elektrolysezelle betrug 1 l/min.

Die anodische Umsetzung von Furan in Methanol mit Bu_4NBF_4
(3%) (als Leitsalz) in einer ungeteilten Elektrolysezelle
(Durchflußzelle, Elektrodenabstand 4 mm) ergab unter
galvanostatischen Bedingungen (100 mA/cm^2) bei einer
10 mittleren Elektrolyt-Temperatur von 15°C und einem
Ladungs-Umsatz von $1,52 \text{ F/mol}$ (76 % der Theorie) folgende,
mittels kalibrierter HPLC bestimmte Ausbeuten an 2,5-
Dihydro-2,5-dimethoxyfuran:

Stromausbeute = 99 %
15 Materialausbeute = 75 %

Bei Fortführung der Reaktion bis zu einem Ladungsumsatz von
 $2,28 \text{ F/mol}$ (114 % der Theorie) sank die Stromausbeute auf
74 %. Die Materialausbeute stieg erwartungsgemäß an,
20 nämlich auf 84 %. Als Vergleichssubstanz für die Analytik
wurde käufliches 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran
eingesetzt. Das erzeugte Elektrolyse-Rohprodukt war farblos
und wasserklar.

25 Beispiel 2:

Direkte Methoxylierung von Furan an einer
Diamantschichtanode in Gegenwart von Na-Methylat als
Leitsalz

Die anodische Umsetzung von Furan in Methanol mit MeONa(0,5%) (als Leitsalz) in einer ungeteilten Elektrolysezelle (Durchflußzelle, Elektrodenabstand 4 mm) ergab unter galvanostatischen Bedingungen (100 mA/cm^2) bei einer mittleren Elektrolyt-Temperatur von 17°C und einem Ladungs-Umsatz von 66 % der Theorie folgende, mittels kalibrierter HPLC bestimmte Ausbeuten an 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran:

10 Stromausbeute = 82 %
Materialausbeute = 58 %

Das erzeugte Elektrolyse-Rohprodukt war hellgelblich und klar. Die anodische Methoxylierung von Furan in Gegenwart von Natriummethylat hat den Vorteil, dass als Leitsalz ein solches eingesetzt werden kann, dessen Anion dem des Alkoxylierungsmittels entspricht. Dieser Vorteil wird allerdings mit einer geringeren Materialausbeute erkauft. Die Verwendung eines Alkoxylats als Leitsalz und einer Diamantschichtelektrode erlaubt, obgleich mit einem Leitsalz der Art gemäß Beispiel 1 eine höhere Ausbeute erzielt wird, dennoch eine mehr als doppelt so hohe Materialausbeute als die bekannte Verwendung eines Alkoxids und einer Platinanode (siehe Lit. Zitat C).

25

Beispiele B3 und Vergleichsbeispiel VB1:

In der nachfolgenden Tabelle sind außer den Ergebnissen zu den Beispielen B1 und B2 ein weiteres erfindungsgemäßes Beispiel (B3) und ein Vergleichsbeispiel (VB1) zur Methoxylierung von Furan angegeben. Die Elektrolyselösung des Beispiels B3 und Vergleichsbeispiels VB1 enthielt 7-8 Gew.-% Furan in Methanol und 3 Gew.-% des Leitsalzes,

geändert wurde in B3 und VB1 die Anode. Überraschenderweise zeigt eine Goldanode ähnlich gute Ergebnisse wie eine Diamantschichtanode. Demgegenüber führt eine Graphitanode zu einer viel geringeren Stromausbeute.

5

Nr.	Anode/ Kathode	Leit- salz	T [°C]	U [V]	Ladungs- Umsatz	Strom- ausbeute	Material ausbeute
B1	Dia/Dia	Bu_4NBF_4	15*	22-24	76 %	99 %	75 %
					114 %	74 %	84 %
B2	Dia/Dia	NaOMe	17*	27-29	66 %	82 %	58 %
B3	Au/Dia	Bu_4NBF_4	16*	19-21	76 %	95 %	72 %
VB1	Gr/Dia	Bu_4NBF_4	13*	20-21	79 %	69 %	54 %

Dia = Bor-dotierte Diamantschichtelektrode

* = mittlere Temperatur

Gr = Graphit

10 Vergleichsbeispiel VB2:

Mediatorvermittelte (NaBr) Methoxylierung von Furan an einer Diamantschichtanode

Die anodische Umsetzung eines Gemischs aus Furan (8 Gew.-%), Methanol und NaBr (0,9 Gew.-%) als Mediator und Leitsalz in einer ungeteilten Elektrolysezelle (Durchflußzelle, Elektrodenabstand 4 mm) ergab unter galvanostatischen Bedingungen (100 mA/cm^2) bei einer mittleren Elektrolyt-Temperatur von 15°C und einem Ladungs-Umsatz von 76 % der Theorie folgende, mittels kalibrierter HPLC bestimmte Ausbeuten an 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran:

Stromausbeute = 77 %

Materialausbeute = 59 %

Das im Vergleichsbeispiel 2 erzeugte Elektrolyse-Rohprodukt war gelblich-orangefarben und klar.

Vergleichsbeispiele 3 bis 8

- 5 Aus der Literatur A), B) und C) wurden die in der Tabelle angegebenen Daten ermittelt.

Nr. VB	Anode/ Kathode	Leit- salz	T [°C]	U [V]	Ladungs- Umsatz	Strom- Ausb.	Mat.- Ausb.	Lit.
3	n.a.	NH ₄ NO ₃	-10	5.8-6.8	100 %	(40 %)	40 %	B
4	n.a.	NaNO ₃	-15*	5	90 %	43 %	39 %	A
5	n.a.	NaO ₂ CH	-14*	7.0-8.8	100 %	(38 %)	38 %	B
6	n.a.	BF ₃ Et ₂ O	n.a.	n.a.	74 %	45 %	33 %	A
7	n.a.	H ₂ SO ₄	n.a.	n.a.	53 %	41 %	22 %	A
8	Pt/Hg	NaOAc	21*	14-100	n.a.	n.a.	24 %	C

n.a. = nicht angegeben

* Temperaturmittelwerte

- 10 (xx %) = berechnete Stromausbeute

A) = N. Clauson-Kaas, GB 731116 (1955)

B) = N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, Acta Chem. Scand. 1952, 6, 962-963.

C) = J. Baggaley, R. Brettell, J. Chem. Soc. (C) 1968, 969-974.

- 15 Beschreibung der von Baggaley benutzten Elektrolysezelle: D.-N. Nguyen, Acta Chem. Scand. 1958, 12 (3), 585-586.

Die Stromausbeute und Materialausbeute der in der Tabelle angegebenen unter vorbekannten Bedingungen durchgeführten

- 20 Versuche sind wesentlich niedriger als die unter

erfindungsgemäßen Bedingungen durchgeführten Versuche gemäß den Beispielen B1 bis B3. Der unerwartet hohe positive Einfluss, dass die Anodenauswahl hat, wird dadurch verdeutlicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur anodischen Alkoxylierung einer organischen Verbindung, wobei ein die organische Verbindung und einen primären Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen
5 enthaltendes Gemisch in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart eines im Gemisch löslichen Leitsalzes aber in Abwesenheit eines Feststoffelektrolyts bei einer wirksamen Zellspannung an einer oxidationsstabilen Anode alkoxyliert wird,
10 dadurch gekennzeichnet,
 dass man die anodische Alkoxylierung in Abwesenheit eines Mediators unter Verwendung einer Diamantschichtanode oder einer Goldanode durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
 dass man eine organische Verbindung aus der Reihe der cyclischen Ether, N-substituierten Amide, Carbonylverbindungen, insbesondere Ketonen, Alkylaromaten und Alkylheteroaromaten anodisch
20 alkoxyliert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass man einen cyclischen Ether aus der Reihe der
25 Furane, Dihydrofurane und Tetrahydrofurane, 1,2-Pyrane und 1,4-Pyrane und deren Di- und Tetrahydroverbindungen, sowie der 1,4-Pyrone und deren Di- und Tetrahydroverbindungen, wobei bei den hydrierten
 Furanen, Pyranen und Pyrone mindestens ein am Ethersauerstoffatom gebundenes C-Atom ein
30 Wasserstoffatom aufweist, methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass man ein Amid aus der Reihe der Lactame mit 5 bis 7

Ringgliedern, der N-acylierten gesättigten und ungesättigten N-Heterocyclen sowie der offenkettigen N-Alkyl- oder N,N-Dialkylfettsäureamide, wobei ein am Stickstoff gebundenes Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom aufweist, methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Keton mit einer am Carbonyl-C-Atom gebundenen Methylgruppe oder Methylengruppe methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkoxylierung in dem der Alkoxygruppe entsprechende Alkohol als Lösungsmittel durchführt und als Leitsalz ein Tetraalkylammoniumsalz verwendet, dessen Anion ausgewählt ist aus der Reihe ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , R-SO_3^- und R-SO_4^- , wobei R für Alkyl steht, das auch halogeniert sein kann und insbesondere CF_3^- , CCl_3^- oder CF_3CH_2^- bedeutet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die anodische Alkoxylierung bei einer Spannung im Bereich von 1 bis 50 Volt, insbesondere bei 5 bis 25 Volt, durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu alkoxylierende organische Verbindung, eingesetzt wird.

Verfahren zur anodischen Alkoxylierung von organischen Substraten

Zusammenfassung:

Organische Substrate, wie cyclische Ether, N-substituierte
5 Amide, Ketone, Alkylaromaten und Alkylheteroaromaten,
lassen sich in Gegenwart eines Alkohols anodisch
alkoxylieren, insbesondere methoxylieren. Bekannt ist die
Alkoxylierung in Gegenwart eines Mediators oder in einer
geteilten Zelle mit einem Feststoffelektrolyt.

10 Die erfindungsgemäße anodische Alkoxylierung erfolgt in
Abwesenheit eines Mediators in einer ungeteilten
Elektrolysezelle unter Verwendung einer Diamantschichtanode
oder Goldanode. Erzielt werden hohe Stoff- und
15 Stromausbeuten.

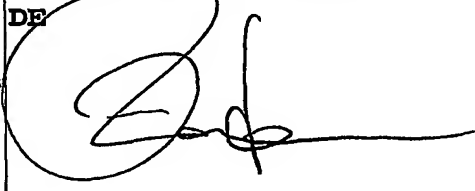
PCT

Original (für EINREICHUNG)

VIII-4-1	Erklärung: Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika) Erfindererklärung (Regeln 4.17(iv) und 51bis.1(a)(iv)) nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika:	<p>Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Erfinder angegeben ist) oder Miterfinder (falls nachstehend mehr als ein Erfinder angegeben ist) des beanspruchten Gegenstandes bin, für den ein Patent beantragt wird.</p> <p>Diese Erklärung wird im Hinblick auf die internationale Anmeldung PCT/EP2004/002665 (falls die Erklärung nach der Regel 26ter eingereicht wird).</p> <p>Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den unter meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen.</p> <p>Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen internationalen Anmeldung, einschließlich ihrer Ansprüche, durchgesehen und verstanden habe. Ich habe im Antragsformular dieser internationalen Anmeldung gemäß PCT Regel 4.10 sämtliche Auslandsanmeldungen angegeben und habe nachstehend unter der Überschrift "Frühere Anmeldungen" unter Angabe des Aktenzeichens, des Staates oder Mitglieds der Welthandelsorganisation, des Tages, Monats und Jahres der Anmeldung, sämtliche Anmeldungen für ein Patent bzw. eine Erfinderurkunde in einem anderen Staat als den Vereinigten Staaten von Amerika angegeben, einschließlich aller internationalen PCT-Anmeldungen, die wenigstens ein anderes Land als die Vereinigten Staaten von Amerika bestimmen, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, für welche Priorität beansprucht wird, vorangeht.</p>
VIII-4-1-1	Frühere Anmeldungen:	



PCT

Original (für EINREICHUNG)

		<p>Ich erkenne hiermit meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die nach meinem Wissen zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56 von Belang sind, einschließlich, im Hinblick auf Teilfortsetzungsanmeldungen, Informationen, die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem internationalen PCT-Anmeldedatum der Teilfortsetzungsanmeldung bekannt geworden sind.</p> <p>Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner, daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß § 1001, Title 18 des US-Codes strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentbeschlusses gefährden können.</p>
VIII-4-1-1-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	REUFER, Christian
VIII-4-1-1-2	Sitz oder Wohnsitz (Stadt und jeweils amerikanischer Staat od. Land)	Maintal, Deutschland
VIII-4-1-1-3	Postanschrift	Zimmerseestrasse 36 D-63477 Maintal Deutschland Maintal Deutschland
VIII-4-1-1-4	Staatsangehörigkeit	DE
VIII-4-1-1-5	Unterschrift des Erfinders: (falls nicht im Antrag enthalten, oder falls die Erklärung nach der Einreichung dieser internationalen Anmeldung laut der Regel 26ter korrigiert oder hinzugefügt wurde. Die Unterschrift soll nicht des Agenten, sondern des Erfinders sein.)	
VIII-4-1-1-6	Datum: (einer Unterschrift, die nicht im Antrag enthalten ist, oder einer Erklärung, die laut der Regel 26ter nach der Einreichung der internationalen Anmeldung korrigiert oder hinzugefügt wurde)	25.03.2004

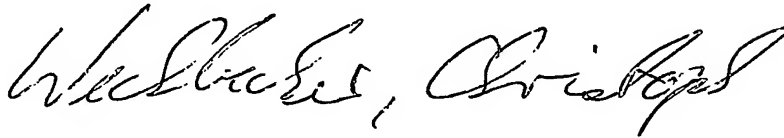
PCT

Original (für EINREICHUNG)

VIII-4-1-2-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	LEHMANN, Thomas
VIII-4-1-2-2	Sitz oder Wohnsitz (Stadt und jeweils amerikanischer Staat od. Land)	Langenselbold, Deutschland
VIII-4-1-2-3	Postanschrift	Spessartstrasse 47 D-63505 Langenselbold Deutschland Langenselbold Deutschland
VIII-4-1-2-4	Staatsangehörigkeit	DE
VIII-4-1-2-5	Unterschrift des Erfinders: (falls nicht im Antrag enthalten, oder falls die Erklärung nach der Einreichung dieser internationalen Anmeldung laut der Regel 26ter korrigiert oder hinzugefügt wurde. Die Unterschrift soll nicht des Agenten, sondern des Erfinders sein.)	
VIII-4-1-2-6	Datum (einer Unterschrift, die nicht im Antrag enthalten ist, oder einer Erklärung, die laut der Regel 26ter nach der Einreichung der internationalen Anmeldung korrigiert oder hinzugefügt wurde)	30.03.04
VIII-4-1-3-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	SANZENBACHER, Rainer
VIII-4-1-3-2	Sitz oder Wohnsitz (Stadt und jeweils amerikanischer Staat od. Land)	Gelnhausen, Deutschland
VIII-4-1-3-3	Postanschrift	Kinzigstrasse 74 D-63571 Gelnhausen Deutschland Gelnhausen Deutschland
VIII-4-1-3-4	Staatsangehörigkeit	DE
VIII-4-1-3-5	Unterschrift des Erfinders: (falls nicht im Antrag enthalten, oder falls die Erklärung nach der Einreichung dieser internationalen Anmeldung laut der Regel 26ter korrigiert oder hinzugefügt wurde. Die Unterschrift soll nicht des Agenten, sondern des Erfinders sein.)	
VIII-4-1-3-6	Datum (einer Unterschrift, die nicht im Antrag enthalten ist, oder einer Erklärung, die laut der Regel 26ter nach der Einreichung der internationalen Anmeldung korrigiert oder hinzugefügt wurde)	25.03.04

PCT

Original (für EINREICHUNG)

VIII-4-1-4-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	WECKBECKER, Christoph
VIII-4-1-4-2	Sitz oder Wohnsitz (Stadt und jeweils amerikanischer Staat od. Land)	Gründau-Lieblos, Deutschland
VIII-4-1-4-3	Postanschrift	August-Imhof-Strasse 25 D-63584 ndau-Gr#Lieblos Deutschland Gründau-Lieblos Deutschland
VIII-4-1-4-4	Staatsangehörigkeit	DE
VIII-4-1-4-5	Unterschrift des Erfinders: (falls nicht im Antrag enthalten, oder falls die Erklärung nach der Einreichung dieser internationalen Anmeldung laut der Regel 26ter korrigiert oder hinzugefügt wurde. Die Unterschrift soll nicht des Agenten, sondern des Erfinders sein.)	
VIII-4-1-4-6	Datum (einer Unterschrift, die nicht im Antrag enthalten ist, oder einer Erklärung, die laut der Regel 26ter nach der Einreichung der internationalen Anmeldung korrigiert oder hinzugefügt wurde)	30.3.04